

New electrochemical process for dicarboxylation of unsaturated organic compounds

Patent number: FR2542764
Publication date: 1984-09-21
Inventor: TKATCHENKO IGOR BORIS MICHEL; BALLIVET-
TKATCHENKO DANIELLE A; MURR NABIL EL; TANJI
JAMAL; PAYNE JOHN DAVID
Applicant: POUDRES & EXPLOSIFS STE NALE (FR)
Classification:
- international: C25B3/04; B01J31/20; C07C69/34; C07C69/593;
C07C69/612
- european: C25B3/04
Application number: FR19830004355 19830317
Priority number(s): FR19830004355 19830317

Report a data error here

Abstract of **FR2542764**

Process for the preparation of dicarboxylic acids or of their immediate derivatives from unsaturated organic compounds. The process consists in performing an electrochemical reduction of unsaturated organic compounds in an electrochemical cell in the presence: - of a source of carbon dioxide, - of a catalyst consisting of a carbonyl complex of a transition metal, - and optionally of a support electrolyte and/or of a nonaqueous solvent capable of being employed in electrochemistry of the unsaturated compound and of the electrolyte at a weakly electronegative potential lower than the electroreduction potential of carbon dioxide and of the unsaturated compound at a pressure between 0 and 50 bars and a temperature of between - 20 DEG and 60 DEG C, and in then reacting in a manner known per se the dicarboxylate anion formed to obtain the acids or their derivatives. The compounds obtained are synthesis intermediates of great interest especially in the polymer field.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
—
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
—
PARIS
—

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 542 764

②1 N° d'enregistrement national :

83 04355

⑤1 Int Cl³ : C 25 B 3/04; B 01 J 31/20; C 07 C 69/34,
69/593, 69/612.

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 17 mars 1983.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 38 du 21 septembre 1984.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

⑦1 Demandeur(s) : SOCIÉTÉ NATIONALE DES POUDRES
ET EXPLOSIFS, Société Anonyme. — FR.

⑦2 Inventeur(s) : Igor Boris Michel Tkatchenko, Danielle
Andrée Josèphe Ballivet-Tkatchenko, Nabil El Murr, Ja-
mal Tanji et John David Payne.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Alain Brocart.

⑤4 Nouveau procédé électrochimique de dicarboxylation de composés organiques insaturés.

⑤7 L'invention concerne un procédé de préparation d'acides
dicarboxyliques ou de leurs dérivés immédiats à partir de
composés organiques insaturés.

Le procédé consiste à effectuer une réduction électrochi-
mique de composés organiques insaturés dans une cellule
électrochimique en présence :

- d'une source de dioxyde de carbone,
- d'un catalyseur constitué par un complexe carbonyle
d'un métal de transition.

- et éventuellement d'un électrolyte support et/ou d'un
solvant non aqueux utilisable en électrochimie du composé
insaturé et de l'électrolyte à un potentiel faiblement électro-
négatif, inférieur au potentiel d'électro-réduction du dioxyde de
carbone et du composé insaturé sous une pression comprise
entre 0 et 50 bars et à une température comprise entre — 20°
et 60 °C, puis à faire réagir de manière connue en soi l'anion
dicarboxylate formé pour obtenir les acides ou leurs dérivés.

Les composés obtenus sont des intermédiaires de synthèse
très intéressants notamment dans le domaine des polymères.

FR 2 542 764 - A1

Nouveau procédé électrochimique de dicarboxylation de composés organiques insaturés.

- L'invention concerne un nouveau procédé électrochimique de préparation d'acides dicarboxyliques ou de leurs dérivés à partir de composés organiques insaturés. En particulier l'invention concerne un nouveau procédé de réduction à la cathode de composés organiques insaturés en présence d'une source de dioxyde de carbone.
- 10 Il est connu que des acides carboxyliques ou leurs dérivés immédiats peuvent être obtenus par réduction cathodique de certains composés organiques insaturés en présence de dioxyde de carbone. Il se forme un radical anion organique qui réagit avec le dioxyde de carbone et conduit à un anion carboxylate. Celui-ci réagit avec un proton ou
- 15 divers réactifs pour former l'acide carboxylique, ou ses dérivés immédiats.
- Par exemple la réduction électrochimique du dioxyde de carbone et de l'éthylène a été étudiée par S. GAMBINO et G. SILVESTRI (Tétrahedron Letters n° 32 pp. 3025 - 3028, 1973).
- 20 Des pressions élevées, supérieures à 20 ou 30 bars ont été nécessaires pour préparer quelques dixièmes de millimoles non pas d'un seul composé mais d'un mélange d'oxalates et de succinates.
- TYSSIE dans le brevet US 4,013,524 a décrit la carboxylation d'olé-
- 25 fines activées telles que des nitriles, esters et amides aliphatiques α, β insaturés. A un potentiel faiblement électronégatif l'oléfine est dicarboxylée mais en même temps dimérisée. Pour effectuer une dicarboxylation sans dimérisation le potentiel doit être choisi dans

une zone beaucoup plus électro-négative (-2 V, - 2,5 V). La réaction est lente et le rendement électrochimique est faible (31 %).

Van TILBORG quant à lui (Journal of the Royal Netherlands Chemical Society, n° 100 pp 437 - 438, 1981) fait attaquer le butadiène par
5 l'anion $\text{CO}_2^{\cdot-}$ provenant de la réduction avec de faibles densités de courant du dioxyde de carbone. Il se forme une faible quantité d'un mélange d'acides carboxyliques contenant principalement l'acide monocarboxylique en C_5 et l'acide dicarboxylique en C_{10} à côté d'oxalate et de carbonate. Dans un seul exemple le diacide en C_6 est
10 obtenu avec un rendement peu élevé. La réaction n'a lieu qu'à des potentiels très électro-négatifs (-2,7 V) pendant un temps très long, une grande quantité d'énergie est consommée.

D'autres méthodes d'obtention d'acides carboxyliques à partir de
15 composés insaturés mettent en oeuvre par voie chimique des réactions d'oligomérisation-carbonatation catalysées par des complexes de métaux de transition.

Ainsi A. MUSCO (J.C.S. PERKIN I pp 693 - 698, 1980) ou Y. INOUE (dans Organic and Bioorganic Chemistry of Carbon Dioxide éditeur Kondensstra-
20 Wiley 1982) utilise des complexes du palladium zérovalent pour catalyser la réaction du CO_2 sur le butadiène ou l'isoprène. Ils obtiennent surtout des mélanges de dimères et de télomères monocarboxylés, tels que des monoesters ou des lactones, à des pressions et à des températures élevées, respectivement de 80 à 100 bars et de 70°
25 à 120° C. Les rendements en produits carboxylés sont faibles.

R. SANTI et M. MARCHI (Journal of Organometallic Chemistry, 182 pp 117 - 119, 1979) réalisent les réactions de carbonatation de complexes π -allyliques de palladium, qui sont stoechiométriques en métal. Une hydrolyse acide est ensuite nécessaire pour récupérer un
30 mélange de différents composés tels que des acides ou des alcools uniquement monofonctionnels.

De manière analogue, JOLLY et al. (Angew. chem. Int. Ed. Eng. 17 n° 2 p 124, 1978) ont réalisé la carbonatation de complexes π -allyliques de nickel sans toutefois décrire la transformation de ces composés en
35 acides ou leurs dérivés.

Aucun des procédés précédemment cités, qu'il soit chimique ou élec-

trochimique, ne permet de préparer des acides dicarboxyliques ou leurs dérivés dans des conditions douces et avec des rendements intéressants.

- 5 La présente invention a pour but de remédier aux inconvénients des procédés antérieurs et de rendre possible la fixation de deux groupes carboxyle sur une molécule d'un composé organique insaturé.

- Le procédé de l'invention consiste à préparer des acides dicarboxyliques ou leurs dérivés, par réduction électrochimique de composés organiques insaturés dans une cellule électrochimique en présence :
- 10 - d'une source de dioxyde de carbone,
- d'un catalyseur constitué par un complexe carbonylé d'un métal de transition,
15 - et éventuellement d'un électrolyte support et/ou d'un solvant non aqueux utilisable en électrochimie du composé insaturé et de l'électrolyte
- à un potentiel faiblement électronégatif, inférieur au potentiel d'électro-réduction du dioxyde de carbone et du composé insaturé sous
20 une pression comprise entre 0 et 50 bars et à une température comprise entre -20° et 60° C, puis à faire réagir de manière habituelle l'anion dicarboxylate formé pour obtenir les acides ou leurs dérivés.

- Le nouveau procédé permet par conséquent d'obtenir d'une façon simple
25 et économique de nombreux acides dicarboxyliques différents ou leurs dérivés qui sont des composés chimiques industriels très appréciés. On peut notamment les utiliser comme plastifiants, comme monomères ou comonomères dans la préparation de divers composés macromoléculaires tels que, par exemple, les polyesters ou les polyamides dont les
30 emplois sont très variés : peinture, revêtements, fibres, etc...

- Les composés organiques insaturés qui peuvent être transformés en acides dicarboxyliques ou en leurs dérivés selon l'invention sont les composés cycliques ou acycliques qui possèdent soit :
- 35 a) au moins une insaturation éthylénique, tels que l'éthylène, le

propylène, le benzyléthylène, le norbornadiène et le dicyclopentadiène,

- b) au moins deux insaturations conjuguées tels que, le butadiène -1,3, l'isoprène, le pentadiène -1,3 l'hexadiène -1,3 et 2,4, le
5 phényl -5 pentadiène -1,3 et le cyclooctadiène -1,3,
c) au moins une insaturation acétylénique tels que le butyne-2, le phénylacétylène.

Ils peuvent comporter un ou plusieurs substituants électro-attracteurs
10 comme un ester, nitrile, acide carboxylique, aryle. Ainsi les acrylates ou méthacrylates, les crotonates, fumarates, le (méth)acrylonitrile, le crotonitrile, le (méth)acrylamide, le styrène, l' α -méthylstyrène, peuvent également être utilisés comme composés de départ.

- 15 On obtient de bons rendements avec le butadiène, l'acrylate de méthyle ou le styrène.

Une caractéristique importante de cette invention est l'addition d'un
complexe carbonylé d'un métal de transition dans le milieu réactionnel. Les complexes des métaux de la première série de transition
20 sont appréciés, plus particulièrement les complexes du fer dans l'état d'oxydation 0 ou + 2 possédant des ligands carbonylés et hydrocarbonés insaturés cycliques ou non tels que le dicyclopentadiényl tétracarbonyl difer, le benzylidène acétone tricarbonyl fer,
25 le butadiène tricarbonyl fer.

On peut les considérer comme des catalyseurs.

On les utilise généralement à des concentrations faibles comprises entre 0,0003 et 0,002 mole/litre.

- 30 L'électrolyse est réalisée par passage d'un courant électrique. Lorsque le composé insaturé à réduire est liquide et a une conductivité insuffisante qui le rend très résistant au passage du courant, la présence d'un électrolyte support devient nécessaire. Il est indispensable que cet électrolyte ait un potentiel de demi-vague plus
35 négatif que le potentiel choisi pour l'électrolyse afin d'éviter sa réduction et par conséquent la formation de produit indésirable et

une dépense inutile de puissance.

Les potentiels de demi-vague des différents électrolytes sont bien connus de l'homme de métier.

Les électrolytes utilisables dans le procédé de l'invention peuvent
5 être des composés organiques ou minéraux.

Les sels d'ammonium quaternaires conviennent ainsi que certains sels de métaux alcalins.

Parmi les sels d'ammonium quaternaire on préfère les sels de tétra-alkylammonium par exemple le sel de tétraméthyl-, tétraéthyl- ou
10 tétrabutylammonium, les sels hétérocycliques ou les sels d'aralkylammonium. Les anions de ses sels peuvent être très variés, organiques ou minéraux, tels que carboxylates, phosphates, halogènes, sulfates, perchlorates, polyfluorophosphates ou borates.

Le sel hexafluorophosphate de tétra n-butyl ammonium est particu-
15 lièrement apprécié.

La présence d'un solvant non aqueux dans lequel sont solubles le composé insaturé, l'électrolyte et le catalyseur est indispensable lorsque le composé insaturé n'est pas liquide ou lorsque l'élec-
20 trolyte support n'est pas dissocié dans le composé insaturé.

Dans la majorité des cas l'électrolyse sera effectuée en présence du couple solvant-électrolyte support.

Comme pour l'électrolyte, il faut que le potentiel de réduction du solvant soit plus négatif que le potentiel de l'électrolyse. Ce
25 potentiel est facilement déterminé par des méthodes connues.

On choisira le solvant parmi les éthers et polyéthers cycliques ou non, cétones et les alcools. Le diméthoxyéthane, l'acétone, la méthyléthylcétone conviennent bien. Le tétrahydrofuranne est particu-
lièrement apprécié.

30

Une autre caractéristique remarquable de l'invention est que le potentiel de travail choisi pour effectuer l'électrolyse est faiblement électronégatif. Il est moins négatif que les potentiels utilisés dans les réactions qui ne mettent pas en oeuvre un complexe des
35 métaux de transition. En particulier, il est toujours inférieur au potentiel d'électroréduction du dioxyde de carbone et du composé

insaturé.

La réalisation de l'électrolyse à ce potentiel est un des grands avantages de l'invention car elle permet de grandes économies d'énergie.

- 5 Par exemple lorsqu'on veut carboxyler le butadiène en utilisant le dicyclopentadiényl tétracarbonyl difer, il est fixé au voisinage de -0,6V.

La carboxylation ne peut avoir lieu que si l'on dispose d'une source de CO₂. Ce peut être le dioxyde de carbone lui-même ou d'autres
10 sources telles que les carbonates de métaux, par exemple le bicarbonate de sodium.

La présente électrolyse peut être conduite dans les différents types de cellules habituels. En général ces cellules sont constituées d'un récipient fabriqué en une matière capable de résister à l'action des
15 électrolytes et des solvants tels que le verre ou les matières plastiques, d'une anode et d'une cathode qui sont reliées aux sources du courant électrique. Une électrode de référence est également présente. L'anode peut être constituée d'un des matériaux classiques pour électrode dans la mesure où il est inerte dans les conditions de la
20 réaction. On pourra choisir un matériau peu cher, tel que l'acier inoxydable, le plomb ou l'aluminium.

Le matériau de la cathode peut avoir une influence sur le déroulement de la réaction. Le mercure, le carbone ou le platine conviennent bien. On préférera le mercure.

- 25 L'électrode de référence peut être une électrode au calomel saturé ou un fil de platine.

Une cellule à deux compartiments est souvent utilisée pour éviter la libre circulation entre la cathode et l'anode. En général, le séparateur est réalisé en une matière inerte, vis-à-vis des composés
30 utilisés, par exemple en verre fritté.

Le procédé peut être continu ou discontinu. Si on opère en continu la cellule peut être alimentée de façon continue ou par intermittence. Dans le cas de procédé discontinu le temps de la réaction est imposé par tous les autres paramètres réactionnels.

- 35 La pression sous laquelle l'électrolyse est effectuée est comprise entre 0 et 50 bars, de préférence 0 et 3 bars. La température de travail peut être comprise entre -20° et 60° C. De préférence on

opère à température ambiante.

Il est nécessaire que le composé insaturé se trouve dans la phase liquide. S'il est gazeux on fait varier en conséquence la température et la pression de façon à obtenir une concentration suffisante de réactif dans la phase liquide.

- 5 A la fin de l'électrolyse, on obtient le diacide généralement sous forme de son sel avec le cation de l'électrolyte, par exemple du dicarboxylate de tétrabutylammonium, que l'on sépare du milieu réactionnel par un quelconque procédé habituel. On prépare ensuite
- 10 facilement l'acide ou ses dérivés. Par réaction avec une source de protons on obtient le diacide. Un procédé d'estérification classique, par exemple un traitement avec l'iodure de méthyle ou le sulfate de diméthyle permet d'obtenir les esters. Par action de bases différentes, on obtient les sels correspondants qui peuvent être récupérés
- 15 par des méthodes classiques.

Les exemples suivants sont donnés à titre illustratif mais nullement limitatif de l'invention.

- 20 La cellule électrolytique utilisée est positionnée dans un autoclave cylindrique en acier inoxydable. La pression de service maximum de l'autoclave est de 50 bars, le volume total de 0,35 litre et la température d'utilisation maximale est de 120° C. Celle-ci est obtenue par circulation d'un liquide dans une double chemise externe. La
- 25 bride inférieure de l'autoclave comprend une soupape de sécurité et un raccord permettant de positionner une sonde électrolytique isolée. Son fond est adapté pour reposer sur le plateau d'un agitateur magnétique à vitesse réglée.
- La bride supérieure de l'autoclave comprend deux entrées de gaz, une
- 30 entrée liquide, une prise manométrique, un doigt de gant et deux raccords pouvant recevoir deux sondes électrolytiques isolées.
- La cellule électrolytique elle-même est à deux compartiments concentriques en verre séparé par un verre fritté.
- Le compartiment anodique de diamètre (35 mm) reçoit l'électrode
- 35 auxiliaire en aluminium qui plonge dans une solution solvant/électrolyte support.

La cathode est une nappe de mercure de 60 mm de diamètre. L'électrode de référence est une électrode au calomel. Les trois électrodes sont reliées, par l'intermédiaire des sondes électrolytiques isolées, à un ensemble d'appareillage électrochimique comprenant un potentiostat, un ampèremètre et un intégrateur de courant.

Les électrolyses sont effectuées à potentiel imposé. Au départ de l'électrolyse ce potentiel est imposé aux alentours de $-1,6$ V (E.C.S.) le courant est alors d'environ 100 mA. Pendant les premières minutes de l'expérience le courant augmente rapidement. Il est alors maintenu aux alentours de 100 mA par le déplacement du potentiel de réduction vers des valeurs plus positives. Après quelques minutes d'électrolyse le courant se stabilise et un régime stationnaire est alors atteint avec les caractéristiques suivantes : $i \sim 100$ mA pour $E \sim -0,6$ V (E.C.S.). Ces valeurs dépendent de la vitesse d'agitation. Ce régime est maintenu pendant 8 à 10 heures.

Exemple 1 : Préparation de l'hexène 3-dicarboxylate -1,6 de méthyle à partir du butadiène.

Dans la cellule électrochimique, sous argon, on place successivement le mercure, le barreau aimanté, le complexe dicyclopentadiényl tétracarbonyl d'iridium (50 mg, $0,15 \times 10^{-3}$ mole) puis le solvant, tétrahydrofuranne, (80 ml) contenant l'électrolyte $\text{Bu}_4\text{N PF}_6$ (15 g, 0,038 mole). On ajoute ensuite à la solution le butadiène exempt de stabilisant (6 g, 0,11 mole) dissous dans 20 ml de tétrahydrofuranne à 0°C , et enfin on place le compartiment anodique.

Le réacteur est fermé puis le dioxyde de carbone est introduit de façon à obtenir une pression de 3 bars dans le réacteur maintenu à température ambiante.

Au cours de l'électrolyse la consommation de dioxyde de carbone entraîne une chute de pression. Des introductions successives de dioxyde de carbone dans la cellule permettent de maintenir constante la pression de 3 bars.

L'électrolyse est arrêtée après environ 10 heures, 3560 coulombs ont été consommés, ce qui correspond à 247 électrons par molécule de complexe précurseur.

Après dégazage de la cellule, le mélange réactionnel est distillé sous vide statique (10^{-1} torr) à température ambiante pour éliminer le solvant et l'excès de réactifs n'ayant pas réagi. Le résidu de distillation contient les produits carboxylés sous forme de carboxylates de tétrabutylammonium. Ce résidu est dissous dans 20 ml d'acétonitrile et traité par l'iodure de méthyle (23 g, 0,16 mole) pendant 12 heures à température ambiante pour former les esters méthyliques correspondants. La solution est distillée sous vide statique (10^{-1} torr) à température ambiante pour éliminer l'acéto-

10 nitrile et l'excès d'iodure de méthyle n'ayant pas réagi. Le résidu de distillation contient les esters méthyliques qui sont extraits avec l'éther diéthylique. Le solide restant correspond à l'iodure et à l'hexafluorophosphate de tétrabutylammonium. La solution éthérée contenant les esters est ensuite analysée par

15 chromatographie en phase gazeuse, par spectrométrie de masse (impact électronique 70 ev et ionisation chimique), par infrarouge et résonance magnétique nucléaire du proton (RMN ^1H). Lors de l'estérification par l'iodure de méthyle, il se forme quantitativement de l'iodure de tétrabutylammonium.

20 Le dosage (par voie électrochimique) de cet iodure permet de calculer le rendement (R) électrochimique de la réaction qui est défini comme suit :

$$R = \frac{\text{M de Bu}_4\text{NI formé}}{\text{nombre d'électrons-g correspondant à l'électrolyse}} \times 100$$

25 Le taux de transformation (T) du composé de départ et la sélectivité en produits sont exprimés de la manière suivante :

$$T = \frac{\text{mM de composé ayant réagi}}{\text{mM du composé engagé}} \times 100$$

$$S = \frac{\text{mM du produit isolé} \times \text{nombre de fonctions esters formées}}{\text{mM de Bu}_4\text{NI formé}} \times 100$$

35 Le rendement électrochimique est ici de 76 % et la sélectivité obtenue est :

	$(\text{CO}_2\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-(\text{CO}_2\text{CH}_3)$ cis + trans	$(\text{CO}_2\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}_2-(\text{CO}_2\text{CH}_3)$ cis + trans
	S = 75 %	S = 2 %
	autres $\text{C}_4\text{H}_6(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$	$\text{C}_8\text{H}_{12}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$
5	S = 12 %	S = 10 %

Exemple 2 : Préparation du pentanetriolate de méthyle à partir de l'acrylate de méthyle.

- 10 L'expérience est conduite comme dans l'exemple 1 mais le butadiène est remplacé par l'acrylate de méthyle exempt de stabilisant (9,5 g, 0,11 mole). L'acrylate de méthyle est introduit à l'état pur dans la cellule à température ambiante.
- L'électrolyse est arrêtée après le passage de 3900 coulombs ce qui
- 15 correspond à 267 électrons par molécule de complexe précurseur.
- Les différents produits sont séparés par chromatographie liquide sur colonne de silice avec un mélange éther de pétrole-acétate d'éthyle et caractérisés par infrarouge, RMN^1H , spectrométrie de masse et chromatographie en phase gazeuse.
- 20 Le rendement électrochimique est de 87,5 %, le taux de transformation de l'acrylate de méthyle de 62 % et la sélectivité est :
- | | |
|---|---|
| $(\text{CO}_2\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}-(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$ | $(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$ |
| S = 46 % | S = 17 % |
- 25 $(\text{CO}_2\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-(\text{CO}_2\text{CH}_3)$
S = 9 %

Exemple 3 : Préparation du phényl-2 butane dioate-1,2 (phénylsuccinate) de méthyle à partir du styrène.

- 30 L'expérience est conduite comme dans l'exemple 2 mais le styrène exempt de stabilisant (9 g, 0,08 mole) remplace maintenant l'acrylate de méthyle.
- L'électrolyse est arrêtée après le passage de 3075 coulombs ce qui correspond à 213 électrons par molécule de complexe précurseur.
- 35 Le traitement ultérieur des produits a lieu comme dans l'exemple 2.

Le rendement électrochimique est de 62 %, le taux de transformation du styrène de 47 %, et la sélectivité en phényl-2 succinate de méthyle de 90 %.

La formation d'oxalate de méthyle à l'état de traces est mise en évidence par infrarouge.

Exemple 4 : Préparation du succinate de méthyle.

L'expérience est conduite comme dans l'exemple 1 mais l'éthylène remplace le butadiène.

L'éthylène et le dioxyde de carbone sont mélangés avant l'introduction dans la cellule de telle sorte que la pression totale dans le réacteur soit toujours d'environ 3 bars.

L'électrolyse est arrêtée après le passage de 2300 coulombs soit 159 électrons par molécule de complexe précurseur.

Le traitement ultérieur de la solution a lieu comme dans l'exemple 1. Les produits sont analysés par chromatographie en phase gazeuse puis l'oxalate de méthyle est purifié par sublimation.

Le rendement électrochimique est de 83 % et la sélectivité est :

20	Oxalate de méthyle	$(\text{CO}_2\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{CH}_2-(\text{CO}_2\text{CH}_3)$
	S = 50 %	S = 10 %
	$(\text{CO}_2\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-(\text{CO}_2\text{CH}_3)$	
	S = 10 %	

25

30

35

Revendications

- 1 - Procédé de préparation d'acides dicarboxyliques ou de leurs dérivés immédiats caractérisé en ce qu'on effectue une réduction électrochimique de composés organiques insaturés dans une cellule électrochimique en présence :
- d'une source de dioxyde de carbone,
 - d'un catalyseur constitué par un complexe carbonylé d'un métal de transition,
 - et éventuellement d'un électrolyte support et/ou d'un solvant non aqueux utilisable en électrochimie du composé insaturé et de l'électrolyte
- à un potentiel faiblement électronégatif, inférieur au potentiel d'électro-réduction du dioxyde de carbone et du composé insaturé sous une pression comprise entre 0 et 50 bars et à une température comprise entre -20° et 60° C, puis à faire réagir de manière connue en soi l'anion dicarboxylate formé pour obtenir les acides ou leurs dérivés.
- 2 - Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que le catalyseur est un complexe d'un métal de la première série de transition.
- 3 - Procédé selon la revendication 2 caractérisé en ce que le catalyseur est un complexe du fer dans l'état d'oxydation 0 ou + 2 possédant des ligands carbonylés et hydrocarbonés insaturés.
- 4 - Procédé selon la revendication 3 caractérisé en ce que le catalyseur est le dicyclopentadiényl tétracarbonyl difer, le butadiène tricarbonyl fer, le benzylidène acétone tricarbonylfer.
- 5 - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le composé insaturé est choisi parmi les composés acycliques ou cycliques qui possèdent soit :
- a) au moins une insaturation éthylénique,
 - b) au moins deux insaturations conjuguées,
 - c) au moins une insaturation acétylénique,

6 - Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que le composé insaturé comporte au moins un substituant électroattracteur.

5 7 - Procédé selon la revendication 5 ou 6 caractérisé en ce que le composé insaturé est le butadiène, l'acrylate de méthyle ou le styrène.

8 - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que l'électrolyte est un sel d'ammonium quaternaire
10 ou un sel de métal alcalin.

9 - Procédé selon la revendication 8 caractérisé en ce que l'anion du sel est un chlorure, bromure, iodure, hexafluoroborate ou perchlo-
rate.

15 10 - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le solvant est un éther ou une cétone.

11 - Procédé selon la revendication 10 caractérisé en ce que le
20 solvant est le tétrahydrofuranne, le diméthoxyéthane, l'acétone ou la méthyléthylcétone.

25

30

35

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.